

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-012109

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl. A01N 43/78
// (A01N 43/78
A01N 43:40
A01N 43:66)

(21)Application number : 09-169060

(71)Applicant : KATAYAMA CHEM WORKS CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1997

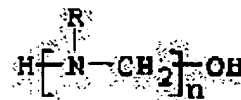
(72)Inventor : MATSUMOTO SHINICHI
TSUJI KATSUJI

(54) INDUSTRIAL GERMICIDE AND INDUSTRIAL DESTRUCTION OF MICROORGANISM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject germicide, capable of sustaining various germicidal effects with a small amount added and effective even against an alkaline germicidal object by including 1,2-benzisothiazolin-3-one, 2-pyridinethiol-1-oxide sodium and a specific N-substituted-N-hydroxymethylamine and its polycondensate in a specified proportion therein.

SOLUTION: This germicide is obtained by including (A) 1,2-benzisothiazolin-3-one, B 2-pyridinethiol-1-oxide sodium and (C) an N-substituted-N-hydroxymethylamine and its polycondensate represented by formula I [R is a (hydroxy-substituted)lower alkyl; (n) is 1-3] [including the case in which the conversion into a cyclic structure represented by formula II is provided when (n) is 3] (e.g. 2-hydroxymethylaminoethanol). The formulating ratio of the ingredients A and B is preferably 1:(0.1-10) expressed in terms of weight ratio and the ratio of the total amount of the ingredients A and B to the amount of the ingredient C is preferably 1:(1-100) expressed in terms of weight ratio.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

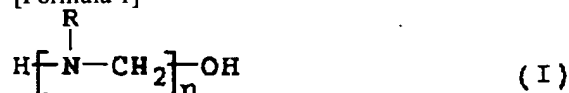
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

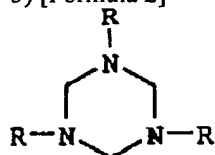
[Claim(s)]

[Claim 1] as an active principle -- 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, 2-pyridine thiol-1-oxide sodium, and general formula (I):

[Formula 1]



(-- the N-substitution-N-hydroxy monomethylamine to which the low-grade alkyl group by which R may be replaced by the hydroxy group among the formula, and n are expressed with integer) of 1-3, and its polycondensation object (at the time of n=3) [Formula 2]



the case where it becomes ***** -- containing -- the industrial use germicide characterized by containing at a rate which does the synergistic effect so

[Claim 2] The industrial use germicide according to claim 1 whose rates with the total quantity of 1 and 2-bends iso thiazoline-3-ON and 2-pyridine thiol-1-oxide sodium, an N-substitution-N-hydroxy monomethylamine, and its polycondensation object the rate of 1 and 2-bends iso thiazoline-3-ON and 2-pyridine thiol-1-oxide sodium is 1:0.1-10 in a weight ratio, and are 1:1-100 in a weight ratio.

[Claim 3] An N-substitution-N-hydroxy monomethylamine and its polycondensation object are 2-hydroxy methylamino ethanol and hexahydro. - 1, 3, and 5-tris (2-hydroxyethyl)-s-triazine or hexahydro - 1, 3, industrial use germicide according to claim 1 or 2 that is 5-triethyl-s-triazine.

[Claim 4] The industrial sterilization method characterized by adding that it is simultaneous or separately an industrial use germicide according to claim 1 to 3 in the system for sterilization so that it may become in l. and 10-1000mg /as sum total concentration of an active principle.

[Claim 5] The industrial sterilization method according to claim 4 that that the system for sterilization contains water the pH is alkaline.

[Claim 6] The industrial sterilization method according to claim 4 or 5 that pH of the system for sterilization is nine or more.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to an industrial use germicide and the industrial sterilization method. Furthermore, this invention relates to the industrial use germicide and the industrial sterilization method for preventing industrial products, such as metal working fluid (cutting fluid), a textile oil agent, coating liquid for papers (coating color), a calcium-carbonate slurry, paint, a latex, and a sizing agent, rotting by microorganisms, such as bacteria and a fungus, or deteriorating in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The decomposition and mold by bacteria or fungi (mold, yeast, etc.) tended to produce industrial products, such as metal working fluid (cutting fluid), a textile oil agent, coating liquid for papers (coating color), a calcium-carbonate slurry, paint, a latex, and a sizing agent, and various industrial use germicides have been used from the former. However, there were few germicides effective in all the microorganisms, and in order to acquire those effects moreover, addition of a lot of germicides was required for them.

[0003] The system for sterilization with the pH alkaline [that especially the system for sterilization contains water among the above-mentioned industrial products], For example, it sets to metal working fluid (cutting fluid), a textile oil agent, the coating liquid for papers (coating color), a calcium-carbonate slurry, etc. 5 which is a well-known industrial use antiseptis antifungal agent - Chloro-2-methyl-iso thiazoline-3-ON, 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, 4, 5-dichloro - 2-n-octyl-iso thiazoline-3-ON, The iso thiazolone represented by 2-n-octyl-iso thiazoline-3-ON, 1, and 2-bends iso thiazoline-3-ON, 2-BUOMO-2-nitropropane -1, 3-diol, Even if it uses the bromine content organic compound represented by 2 and 2-dibromo-1-nitroglycerine ethanol and 2,2-dibromo-3-nitropropionamide The sterilization effect fell with time and there was a problem that the effective sterilization effect was not expectable over a long period of time (in these systems for sterilization, the sterilization effect for one month or more is usually required).

[0004] The 1 and 2-bends iso thiazoline-3-ON which is the active principle of this invention is widely known as an active ingredient of the low toxicity industrial use germicide of a nonmetallic system. However, it is Pseudomonas sp. which sterilizing properties are weak and is one of the main cause bacilli of the microbial contamination of the above aquosity industrial products even if the bacteriostasis force is strong. It received, there was a fault that an effect was weak, and there was also a problem of the resistant bacteria generated by continuous duty.

[0005] Moreover, the 2-pyridine thiol-1-oxide sodium which is the active principle of this invention is also known as an industrial use germicide (refer to the "antifungal agent encyclopedia" of the Society for Antibacterial and Antifungal Agents, Japan issue in Showa 61). However, Pseudomonas sp. If independent [the effect over the gram negative represented was weak, and] even if it used it so much since an effect fell comparatively for a short period of time, there was a problem that sufficient sterilization effect was not necessarily demonstrated.

[0006] Furthermore, the N-substitution-N-hydroxy monomethylamine which is the active principle of this invention and its polycondensation object, and the substitution phenolic compound are known as a stable industrial use antiseptis antifungal agent in alkaline pH region (refer to the above-mentioned "antifungal agent encyclopedia"). However, an N-substitution-N-hydroxy monomethylamine and its polycondensation object had the problem that the effect was weak, to mold. Moreover, since the sterilization effect fell notably when it is used by the concentration below the growth prevention concentration of a bacillus, always, the number of bacilli needed to be measured and the addition needed to be managed.

[0007] The industrial use germicide which, on the other hand, uses together two sorts of the above-mentioned compound group which is the active principle of this invention is known. For example, the industrial use germicide which uses together 1 and 2-bends iso thiazoline-3-ON and 2-pyridine thiol-1-oxide sodium is indicated by JP,62-43966,B. Moreover, the germicide which uses together 2-pyridine thiol-1-oxide sodium and the polycondensation object of an N-substitution-N-hydroxy monomethylamine is indicated by Lubr.Eng., 35 (10), and 559-63. Furthermore, the algae prevention agent which uses together 1 and 2-bends iso thiazoline-3-ON, an N-substitution-N-hydroxy monomethylamine, and its polycondensation object is indicated by JP,8-165204,A.

[0008] According to the synergistic effect of two components, these germicides demonstrate the sterilization effect superior to the germicide of one component. However, the continuous sterilization effect was not acquired with the advent of decomposition of an active principle, or resistant bacteria which takes place [in / prolonged use / the sterilization effect over various bacteria is not enough, and].

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to offer the industrial use germicide with which the sterilization effect over bacteria various with a low addition is acquired, the effect continues over a long period of time, and the effect is notably demonstrated also in the system for sterilization with alkaline pH.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The result which the artificer of this invention studied about the combination of various industrial use germicides from such a viewpoint, By combining 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, 2-pyridine thiol-1-oxide sodium, a specific N-substitution-N-hydroxy monomethylamine, and its polycondensation object at a specific rate 1 in the inside of the system for sterilization and decomposition of 2-bends iso thiazoline-3-ON were suppressed, and find out the unexpected fact that the durability of the remarkable sterilization effect over various bacteria which cannot be predicted, and its sterilization effect is demonstrated, and it came to complete this invention from the combination of two components known conventionally.

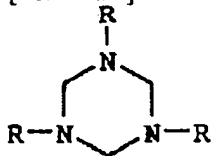
[0011] according to this invention in this way -- as an active principle -- 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON (it abbreviates to BIT hereafter), 2-pyridine thiol-1-oxide sodium (it abbreviates to NAPT hereafter), and general formula (I): [0012]

[Formula 3]



[0013] (-- the N-substitution-N-hydroxy monomethylamine to which the low-grade alkyl group by which R may be replaced by the hydroxy group among the formula, and n are expressed with integer) of 1-3, and its polycondensation object (at the time of n= 3 [0014])

[Formula 4]



[0015] the case where it becomes ***** -- containing -- it is provided for the industrial use germicide characterized by containing at a rate which does the synergistic effect so

[0016] Moreover, according to this invention, the system for sterilization is provided with the industrial sterilization method characterized by adding the above-mentioned industrial use germicide that it is simultaneous or separately so that it may become in l. and 10-1000mg /as sum total concentration of an active principle.

[0017]

[Embodiments of the Invention] Each BIT and NAPT which are the active principle of this invention are a well-known germicide, and can use a commercial thing. Moreover, the N-substitution-N-hydroxy monomethylamine which is the active principle of this invention, and its polycondensation object (it contains, when becoming a cyclic structure at the time of n= 3) are expressed with a general formula (I). Among a formula, as a "low-grade alkyl group" of the low-grade alkyl group which may be replaced by the hydroxy group of Substituent R, the alkyl group, for example, the methyl group, the ethyl group, n-propyl group, and the iso-propyl group of carbon numbers 1-3 are mentioned, and especially an ethyl group is desirable.

[0018] As an example of the N-substitution-N-hydroxy monomethylamine expressed with a general formula (I), and its polycondensation object 2-hydroxy methylamino ethanol (it abbreviates to HMAE hereafter), 2, the 4-screw (2-hydroxyethyl) -2, a 4-diaza-1-butanol, 2, 4, 6-tris (2-hydroxyethyl) - 2, 4, a 6-TORIAZA-1-hexanol, Hexahydro - 1, 3, and 5-tris (2-hydroxyethyl)-s-triazine (it abbreviates to HTHT hereafter), and hexahydro - 1, 3, and 5-triethyl-s-triazine (it abbreviates to HTET hereafter) is mentioned, and HMAE, HTHT, and especially HTET are desirable especially. These N-substitution-N-hydroxy monomethylamines can also mix and use two or more sorts. A polycondensation object means the compound with which the cyclic structure was formed with the condensation reaction in the compound expressed with a general formula (I) at the time of n= 3 here.

[0019] The compound expressed with a general formula (I) can be manufactured by the well-known method, for example, can be easily manufactured from primary amine and a paraformaldehyde. Specifically, HMAE can be manufactured from a monoethanolamine and a paraformaldehyde (refer to British patent No. 920301). Moreover, you may use commercial elegance (the Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd. make, a tradename "TOMISAIDOG", the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, a tradename "best side 1087Y", and "best side 1087T", the product made from R.T.Vanderbilt, tradename "Vancide TH") as a compound expressed with a general formula (I). Such commercial elegance is mainly used as antiseptics of a metalworking oil.

[0020] this invention -- setting -- the rate of BIT and NAPT -- a weight ratio -- 1:0.1-10 -- desirable -- 1:1-5 -- it is -- and the rate with the total quantity of BIT and NAPT, an N-substitution-N-hydroxy monomethylamine, and its polycondensation object -- a weight ratio -- 1:1-100 -- it is 1:5-50 preferably

[0021] Although it is desirable to tablet-ize in the gestalt of solution and to usually use for it as for the active principle of this invention, it is not limited to this and may be used with gestalten, such as powder material, depending on the candidate for

use. Moreover, when it is desirable to separate and keep each active principle in respect of the long-term-storage stability of a tablet etc., an active principle is tablet-ized separately, respectively, and even if it uses them together on the occasion of use, it does not interfere.

[0022] In the case of various drainage systems whose systems for sterilization are like [paper-maker], such as process water and industrial use cooling water, a starch slurry, a synthetic-resin emulsion, etc., it is desirable to consider as the solution using water or the hydrophilic organic solvent, and the dispersant in consideration of the dissolution of an active principle and dispersibility.

[0023] As a hydrophilic organic solvent, ethylene glycol, a propylene glycol, The glycols like a diethylene glycol and a dipropylene glycol A methyl cellosolve, a phenyl cellosolve, the diethylene-glycol monomethyl ether, The glycol ethers like the dipropylene-glycol monomethyl ether and tripropylene glycol monomethyl ether The ester like the alcohols to a carbon number 8 or methyl acetate, ethyl acetate, 3-methoxy butyl acetate, 2-ethoxy methyl acetate, 2-ethoxy ethyl acetate, propylene carbonate, and a glutaric-acid dimethyl is mentioned. These hydrophilic organic solvents can be suitably used in respect of safety and stability.

[0024] As a dispersant, although either a cation nature surfactant, an anionic surfactant a Nonion nature surfactant or an amphoteric surface active agent can be used, in respect of the stability of a tablet, a Nonion nature surfactant is desirable. As this Nonion nature surfactant, a higher-alcohol ethyleneoxide addition product [ethyleneoxide The following, (E.) abbreviated to O), an alkylphenol (E. O) addition product, a fatty-acid (E. O) addition product, A polyhydric-alcohol fatty-acid-ester (E. O) addition product, a high-class alkylamine (E. O) addition product, A fatty-acid amide (E. O) addition product, the addition product (E. O) of fats and oils, and below propylene oxide [(P.) (E. O) copolymer, the alkylamine (P. O) (E. O) copolymer addition product which are abbreviated to O), The fatty acid ester of a glycerol, the fatty acid ester of a pentaerythritol, a sorbitol and the fatty acid ester of sorbitan, the fatty acid ester of cane sugar, the alkyl ether of polyhydric alcohol, an ARUKI roll amide, etc. are mentioned.

[0025] Moreover, instead these surfactants may be alike or water soluble polymers, such as xanthan gum, a sodium alginate, polyvinyl alcohol, gelatin, and CMC (carboxymethyl cellulose), may be used as the adjuvant.

[0026] It is desirable for a dispersant to be [the total quantity of an active principle] the 0.01 weight section at least to a total of one weight section of this active principle, and to make the remainder into water or a hydrophilic organic solvent to 10 - 90 weight section, when the blending ratio of coal of these tablets makes a tablet the 100 weight sections.

[0027] Moreover, it is desirable that the system for sterilization considers as the solution using a hydrocarbon system solvent like lamp oil, a fuel oil, and spindle oil in the case of oil systems, such as a fuel oil sludge, a cutting fluid, and an oil paint, and it may add the aforementioned surfactant. Furthermore, when dividing the active principle of this invention into two to 3 liquid and tablet-izing it, it can tablet-ize by the above blending ratio of coal using an above-mentioned solvent and an above-mentioned dispersant about each active principle.

[0028] The active principle of this invention may use to the system for sterilization which may be dissolved or distributed as a powder material diluted with direct or solid-state diluents (for example, a kaolin, clay, a bentonite, CMC, etc.), and may add the aforementioned surfactant. Moreover, like the case of solution, powder material may be divided into each active principle, and may be tablet-ized. moreover, unless the effect is checked, the tablet of this invention can also be considered as an emulsion tablet using water or a surfactant, and can do what is also made to contain other still better known germicides

[0029] In the method of this invention, although it is simple to use as a tablet single as mentioned above when adding the above-mentioned active principle simultaneously in the system for sterilization, when it is desirable to separate each active principle in respect of the long-term-storage stability of a tablet, or when adding separately in the system for sterilization, it is used with the gestalt of each tablet. The industrial use germicide of this invention is added that it is simultaneous or separately by the system for sterilization so that 10-1000mg /of active principles may become in l. and 10-500mg /preferably l. as sum total concentration.

[0030] In the method of this invention, the system for sterilization means various drainage systems, such as process water, industrial use cooling water, etc. like industrial products, such as metal working fluid (a cutting fluid, rolling oil agent, etc.), a textile oil agent, the coating liquid for papers (coating color), a calcium-carbonate slurry, synthetic-resin emulsions (SBR latex etc.), paint (oil paint etc.), adhesives, a latex compound, cement dispersing agent, and a sizing agent, and a fuel oil sludge, and a paper maker.

[0031] As for the industrial use germicide of this invention, it is desirable to contain water also among the above-mentioned industrial products, and to be applied to an alkaline (for especially pH to be nine or more) industrial product. The metal working fluid (a cutting fluid, rolling oil agent, etc.) which shows alkaline pH as a desirable system for sterilization, for example, a textile oil agent, the coating liquid for papers (coating color), a calcium-carbonate slurry, a latex compound, etc. are mentioned.

[0032]

[Example] Although this invention is illustrated by the following examples of a tablet and examples of an examination, these do not limit the range of this invention. The following examples of a tablet are tablets which consist of three sorts of active principles of this invention, and the example of a comparison tablet is a tablet which consists of 1 or two sorts of active principles of this invention. The tablet was prepared by mixing each active principle to various hydrophilic organic solvents, and carrying out the stirring dissolution, and was taken as the sample offering medicine.

[0033] In addition, the compound name and cable address of each active principle of a tablet are shown below.

BIT:1 and 2-bends -- iso -- thiazoline-3-ON NAPT:2-pyridine thiol-1-oxide sodium HTHT:hexahydro - 1, 3, and 5-tris

(2-hydroxyethyl)-s-triazine HMAE:2-hydroxy methylamino ethanol HTET:hexahydro - 1, 3, and 5-triethyl-s-triazine [0034]
Example 1 of a tablet BIT 2 weight sections NAPT 8 weight sections HTHT 10 weight sections Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections Example 2 of a tablet BIT 2 weight sections NAPT 8 weight sections HMAE 10 weight section Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections Example 3 of a tablet BIT 2 weight sections NAPT 8 weight sections HTET 10 weight sections Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections Example 4 of a tablet BIT 1 weight section NAPT 1 weight section HTHT 50 weight sections Ethylenediamine 1 weight section Water 47 weight sections [0035]

The example 5 of a tablet BIT 15 weight sections NAPT 3 weight sections HTHT 40 weight sections Ethylenediamine 15 weight sections Water 27 weight sections Example 6 of a tablet BIT 1 weight section NAPT 4 weight sections HMAE 50 weight section Ethylenediamine 1 weight section Water 44 weight sections Example 7 of a tablet BIT 4 weight sections NAPT 1 weight section HMAE 50 weight sections Ethylenediamine 4 weight sections Water 41 weight sections [0036].
Example 1 of a comparison tablet BIT 2 weight sections NAPT 18 weight sections Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections Example 2 of a comparison tablet BIT 2 weight sections HTHT 18 weight section Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections Example 3 of a comparison tablet NAPT 10 weight sections HMAE 10 weight sections Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections [0037]

Example 4 of a comparison tablet HTHT 20 weight sections Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections Example 5 of a comparison tablet HMAE 20 weight sections Diethylene-glycol monomethyl ether 50 weight sections Water 30 weight sections Example of comparison tablet 6 BIT 2 weight sections Diethylene-glycol monomethyl ether 68 weight sections Water 30 weight sections [0038] The example 1 of an examination [the sterilization effect confirmatory test using the coating color]

The mixture which consists of the kaolin 80 weight section (it abbreviates to the section hereafter), the calcium-carbonate 20 section, the 20% oxidized starch pasty liquid 10 section, the SBR latex 5 section, the sodium-polyacrylate 0.2 section, and the water 70 section was prepared, pH was adjusted to 9.5 by NaOH, and the coating color of a sample offering sample was obtained. the coating color decomposition liquid (number of micro organisms : 5.9×10^7 individual / ml) which came to hand from a certain paper mill to the obtained coating color -- 1% -- adding -- the sample offering medicine of each further aforementioned example of a tablet, and the example of a comparison tablet -- each -- 500mg/l. -- and 1000mg /added l. and the number of micro organisms was measured with time It measured also about the medicine additive-free case as blank. The result is shown in Table 1.

[0039]

[Table 1]

供試薬剂	添加濃度量 (mg/ℓ)	生 菌 数 (個/ml) 経 過 日 数			
		3時間	1日	7日	14日
製剂例1	500	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
	1000	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
製剂例2	500	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
	1000	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
製剂例3	500	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
	1000	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
製剂例6	500	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
	1000	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
製剂例7	500	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
	1000	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$	$<10^3$
比較例1	500	1.9×10^4	5.2×10^5	1.6×10^6	2.5×10^6
	1000	5.0×10^3	9.0×10^3	2.3×10^4	1.7×10^6
比較例2	500	2.1×10^5	7.5×10^4	6.1×10^5	1.3×10^6
	1000	8.4×10^4	8.0×10^3	2.9×10^4	1.0×10^6
比較例3	500	6.6×10^4	5.4×10^4	7.3×10^5	1.5×10^6
	1000	1.1×10^4	8.0×10^3	8.1×10^4	9.1×10^5
比較例4	500	3.0×10^5	8.9×10^4	5.6×10^5	1.2×10^6
	1000	8.5×10^4	1.0×10^4	4.6×10^4	1.1×10^6
比較例5	500	2.9×10^5	9.1×10^4	5.3×10^5	1.1×10^6
	1000	8.0×10^4	1.2×10^4	4.0×10^4	1.1×10^6
無添加	0	7.3×10^5	1.3×10^6	2.9×10^6	8.2×10^6

[0040] The example 2 of an examination [the active principle decomposition inhibition test using the SBR latex]

To the SBR latex (pH:9.0) which came to hand from a certain paper mill, 1000mg /of sample offering medicines of the example 1 of a tablet and the examples 1, 2, and 6 of a comparison tablet was added l., it put gently at 30 degrees C on it, and the remains concentration of BIT was measured with time to it (the residual percentage was computed). The result is shown in drawing 1 . As for drawing 1 , when the sample offering medicine of the example 1 of a tablet is added, after 30-day progress shows that BIT in a tablet remains about 100%.

[0041] The example 3 of an examination [the sterilization effect confirmatory test to Pseudomonas sp.]

Pseudomonas sp. separated from the coating color of a certain paper mill It used and asked for the minimum inhibitory

concentration. The fungus liquid which carried out preculture beforehand was added to the constant-rate liquid bouillon culture medium. subsequently -- BIT+NAPT -- [-- (a) -- 1:1 -- (b) -- 4:1 -- (c) -- 1:4 --] -- HTHT -- various -- comparatively -- coming out -- having added -- a medicine -- the above -- a culture medium -- having added . After carrying out shaking culture of this at 37 degrees C for 24 hours, concentration an increase with an absorbance of 660nm is not accepted to be was made into the minimum inhibitory concentration. The result is shown in drawing 2 . This drawing shows that there is the synergistic effect in the combined use with BIT+NAPT and HTHT.

[0042]

[Effect of the Invention] The industrial use germicide of this invention is characterized by containing 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, 2-pyridine thiol-1-oxide sodium, a specific N-substitution-N-hydroxy monomethylamine, and its polycondensation object as an active principle at a rate which does the synergistic effect so. Therefore, when respectively independent, compared with the case where two of three sorts of active principles are combined, the industrial use germicide of this invention can do the sterilization effect so to bacteria various with a low addition. Moreover, since decomposition of the active principle in a tablet is suppressed, the industrial use germicide of this invention can make the sterilization effect maintain over a long period of time. Furthermore, also in the system for sterilization with alkaline pH, the effect can be demonstrated notably.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12109

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 0 1 N 43/78

1 0 1

A 0 1 N 43/78

1 0 1

// (A 0 1 N 43/78

43: 40

43: 66)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-169060

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月25日

(71) 出願人 000154727

株式会社片山化学工業研究所

大阪府大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号

(72) 発明者 松本 進一

大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号 株式会社片山化学工業研究所内

(72) 発明者 辻 勝次

大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号 株式会社片山化学工業研究所内

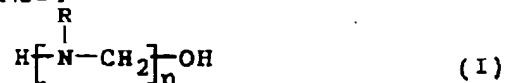
(74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

(54) 【発明の名称】 工業用殺菌剤及び工業的殺菌方法

(57) 【要約】

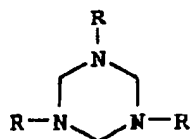
【解決手段】 有効成分として、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム及び一般式 (I) :

【化1】



(式中、Rはヒドロキシ基で置換されていてもよい低級アルキル基、nは1~3の整数) で表されるN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物 (n=3 のとき、

【化2】



の環状構造になる場合を含む) を相乗効果を奏する割合

で含有することを特徴とする工業用殺菌剤を提供する。

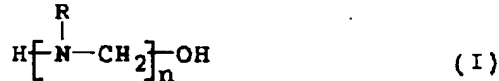
【効果】 低添加量で種々の細菌に対する殺菌効果が得られ、かつその効果が長期間にわたって持続し、またpHがアルカリ性の殺菌対象系においてもその効果が顕著に発揮される工業用殺菌剤を提供することができる。

1

【特許請求の範囲】

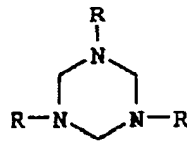
【請求項1】 有効成分として、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム及び一般式(I)：

【化1】



(式中、Rはヒドロキシ基で置換されていてもよい低級アルキル基、nは1～3の整数)で表されるN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物(n=3

【化2】



の環状構造になる場合を含む)を相乗効果を奏する割合で含有することを特徴とする工業用殺菌剤。

【請求項2】 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンと2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウムとの割合が重量比で1:0.1～10であり、かつ1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンと2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウムとの合計量とN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物との割合が重量比で1:1～100である請求項1記載の工業用殺菌剤。

【請求項3】 N-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物が、2-ヒドロキシメチルアミノエタノール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン又はヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリエチル-s-トリアジンである請求項1又は2に記載の工業用殺菌剤。

【請求項4】 殺菌対象系に、請求項1～3のいずれかに記載の工業用殺菌剤を、有効成分の合計濃度として10～1000mg/リットルとなるように同時に又は別々に添加することを特徴とする工業的殺菌方法。

【請求項5】 殺菌対象系が水を含有し、かつそのpHがアルカリ性である請求項4記載の工業的殺菌方法。

【請求項6】 殺菌対象系のpHが9以上である請求項4又は5に記載の工業的殺菌方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、工業用殺菌剤及び工業的殺菌方法に関する。更に詳しくは、この発明は、金属加工油剤(切削油剤)、繊維油剤、紙用塗工液(コーティングカラー)、炭酸カルシウムスラリー、ペイント、ラテックス、糊剤等の工業製品が細菌、真菌等の微生物によって腐敗したり、劣化したりすることを防

2

止するための工業用殺菌剤及び工業的殺菌方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属加工油剤(切削油剤)、繊維油剤、紙用塗工液(コーティングカラー)、炭酸カルシウムスラリー、ペイント、ラテックス、糊剤等の工業製品は、細菌や真菌(かび、酵母など)による腐敗やかびが生じやすく、従来から種々の工業用殺菌剤が用いられてきた。しかし、微生物のすべてに有効な殺菌剤は少なく、しかも、それらの効果を得るためには多量の殺菌剤の添加が必要であった。

【0003】上記工業製品のうち、特に殺菌対象系が水を含有し、かつそのpHがアルカリ性である殺菌対象系、例えば金属加工油剤(切削油剤)、繊維油剤、紙用塗工液(コーティングカラー)、炭酸カルシウムスラリー等においては、公知の工業用防霉防かび剤である5-クロロ-2-メチル-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オン、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンに代表されるイソチアゾロン類や2-ブromo-2-ニトロプロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジブromo-1-ニトロエタノール、2, 2-ジブromo-3-ニトロプロピオンアミドに代表される臭素含有有機化合物を用いても、その殺菌効果が経時的に低下し、長期間にわたり有効な殺菌効果が期待できないという問題があった(これらの殺菌対象系においては、通常1カ月以上の殺菌効果が要求される)。

【0004】この発明の有効成分である1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンは、非金属系の低毒性工業用殺菌剤の活性成分として広く知られている。しかしながら、静菌力は強くて殺菌力は弱く、上記のような水性工業製品の微生物汚染の主要な原因菌の1つであるPseudomonas sp. に対しては効果が弱いという欠点があり、連続使用により発生する耐性菌の問題もあった。

【0005】また、この発明の有効成分である2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウムも、工業用殺菌剤として知られている(昭和61年日本防菌防霉学会発行の「防菌防霉剤事典」参照)。しかしながら、Pseudomonas sp. に代表されるグラム陰性菌に対する効力が弱く、かつ比較的短期間で効果が低下するため、多量に使用しても単独では必ずしも十分な殺菌効果が発揮されないという問題があった。

【0006】更に、この発明の有効成分であるN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物や置換フェノール化合物は、アルカリ性のpH域で安定な工業用防霉防かび剤として知られている(上記の「防菌防霉剤事典」参照)。しかしながら、N-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物は、かびに対しては

3

その効果が弱いという問題があった。また、菌の発育阻止濃度以下の濃度で使用した場合、その殺菌効果が顕著に低下するため、常時、菌数を測定し、その添加量を管理する必要があった。

【0007】一方、この発明の有効成分である上記の化合物群の2種を併用する工業用殺菌剤が知られている。例えば、特公昭62-43966号公報には、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンと2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウムとを併用する工業用殺菌剤が記載されている。また、Lubr.Eng., 35(10), 559-63には、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウムとN-置換-N-ヒドロキシメチルアミンの重縮合物とを併用する殺菌剤が記載されている。更に、特開平8-165204号公報には、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンとN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物とを併用する藻類防除剤が記載されている。

【0008】これらの殺菌剤は2成分の相乗効果により、1成分の殺菌剤よりも優れた殺菌効果を発揮する。しかしながら、種々の細菌に対する殺菌効力は充分ではなく、長期間の使用において起こる有効成分の分解や耐性菌の出現によって、持続的な殺菌効果は得られなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、低添加量で種々の細菌に対する殺菌効果が得られ、かつその効果が長期間にわたって持続し、またpHがアルカリ性の殺菌対象系においてもその効果が顕著に発揮される工業用殺菌剤を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明の発明者は、このような観点より、種々の工業用殺菌剤の組み合わせについて研究した結果、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム及び特定のN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物を特定の割合で組み合わせることにより、殺菌対象系中での1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンの分解が抑制され、従来知られていた2成分の組み合わせからは予測できない、種々の細菌に対する顕著な殺菌効果とその殺菌効果の持続性が発揮される意外な事実を見出し、この発明を完成するに至った。

【0011】かくして、この発明によれば、有効成分として、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（以下、BITと略す）、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム（以下、NAPTと略す）及び一般式（I）：

【0012】

【化3】

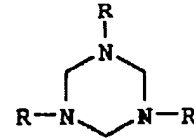
4



【0013】（式中、Rはヒドロキシ基で置換されていてもよい低級アルキル基、nは1～3の整数）で表されるN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物（n=3のとき、

【0014】

【化4】



【0015】の環状構造になる場合を含む）を相乗効果を奏する割合で含有することを特徴とする工業用殺菌剤が提供される。

【0016】また、この発明によれば、殺菌対象系に、上記の工業用殺菌剤を、有効成分の合計濃度として10～1000mg/リットルとなるように同時に又は別々に添加することを特徴とする工業的殺菌方法が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】この発明の有効成分であるBITとNAPTは、いずれも公知の殺菌剤であり、市販のものを使用することができる。また、この発明の有効成分であるN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物（n=3のとき環状構造になる場合も含む）は、一般式（I）で表される。式中、置換基Rのヒドロキシ基で置換されていてもよい低級アルキル基の「低級アルキル基」としては、炭素数1～3のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基及びiso-プロピル基が挙げられ、特にエチル基が好ましい。

【0018】一般式（I）で表されるN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物の具体例としては、2-ヒドロキシメチルアミノエタノール（以下、HMAEと略す）、2, 4-ビス（2-ヒドロキシエチル）-2, 4-ジアザ-1-ブタノール、2, 4, 6-トリス（2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 6-トリアザ-1-ヘキサノール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）-s-トリアジン（以下、HTHTと略す）及びヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリエチル-s-トリアジン（以下、HTEと略す）が挙げられ、中でもHMAE、HTHT及びHTEが特に好ましい。これらのN-置換-N-ヒドロキシメチルアミンは2種以上を混合して使用することもできる。ここで重縮合物とは、一般式（I）で表される化合物のなかで、n=3のときに縮合反応を伴って環状構造が形成された化合物を意味する。

【0019】一般式（I）で表される化合物は、公知の

方法により製造することができ、例えば、第1級アミンとパラホルムアルデヒドから容易に製造することができる。具体的には、モノエタノールアミンとパラホルムアルデヒドからHMAEを製造することができる(英国特許第920301号参照)。また、一般式(I)で表される化合物として、市販品(吉富製薬株式会社製、商品名「トミサイドG」、大日本インキ化学工業株式会社製、商品名「ベストサイド1087Y」及び「ベストサイド1087T」、R.T.Vanderbilt社製、商品名「Vancide TH」)を使用してもよい。これらの市販品は主に金

【0020】この発明において、BITとNAPTとの割合は重量比で1:0.1~10、好ましくは1:1~5であり、かつBITとNAPTとの合計量とN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物との割合は重量比で1:1~100、好ましくは1:5~50である。

【0021】この発明の有効成分は、通常液剤の形態に製剤化して用いるのが好ましいが、これに限定されるものでなく、使用対象によっては粉剤等の形態で用いてもよい。また、製剤の長期貯蔵安定性などの点でそれぞれの有効成分を分離して保管するのが好ましい場合には、有効成分をそれぞれ別々に製剤化し、使用に際してそれらを併用しても差し支えない。

【0022】殺菌対象系が製紙工程のプロセス水や工業用冷却水等の各種水系や澱粉スラリー、合成樹脂エマルジョン等の場合には、有効成分の溶解、分散性を考慮して、水又は親水性有機溶媒及び分散剤を用いた液剤とするのが好ましい。

【0023】親水性有機溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールのようなグリコール類、メチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテル類、炭素数8までのアルコール類もしくはメチルアセテート、エチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシメチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、プロピレンカーボネート、グルタル酸ジメチルのようなエステル類が挙げられる。これらの親水性有機溶媒は、安全性及び安定性の点で好適に用いることができる。

【0024】分散剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤又は両性界面活性剤のいずれも使用できるが、製剤の安定性の点ではノニオン性界面活性剤が好ましい。このノニオン性界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキシド付加物(エチレンオキシドは以下、(E.O)と略す)、アルキルフェノール(E.O)付加物、脂肪酸(E.O)付加物、多価アルコール脂肪酸エステル

(E.O)付加物、高級アルキルアミン(E.O)付加物、脂肪酸アミド(E.O)付加物、油脂の(E.O)付加物、プロピレンオキシド〔以下、(P.O)と略す〕(E.O)共重合体、アルキルアミン(P.O)

(E.O)共重合体付加物、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルキロールアミド等が挙げられる。

【0025】また、これらの界面活性剤の代わりに又はその補助剤として、キサンタンガム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ゼラチン、CMC(カルボキシメチルセルロース)等の水溶性高分子を用いてもよい。

【0026】これら製剤の配合割合は、製剤を100重量部としたとき、有効成分の合計量が10~90重量部、分散剤が該有効成分の合計1重量部に対して少なくとも0.01重量部であり、残部を水又は親水性有機溶媒とするのが好ましい。

【0027】また、殺菌対象系が重油スラッジ、切削油剤、油性塗料などの油系の場合には、灯油、重油、スピンドル油のような炭化水素系溶媒を用いた液剤とするのが好ましく、前記界面活性剤を添加してもよい。更に、この発明の有効成分を2~3液に分けて製剤化する場合も、それぞれの有効成分について上記の溶媒や分散剤を用い、上記のような配合割合で製剤化することができる。

【0028】この発明の有効成分が溶解又は分散しうる殺菌対象系に対しては、直接又は固体希釈剤(例えばカオリン、クレー、ベントナイト、CMC等)で希釈された粉剤として用いてもよく、前記の界面活性剤を添加してもよい。また、液剤の場合と同様にして、粉剤をそれぞれの有効成分に分けて製剤化してもよい。また、この発明の製剤は、その効果を阻害しない限り、水や界面活性剤を用いてエマルジョン製剤とすることもでき、更に公知の他の殺菌剤を含有させることもできる。

【0029】この発明の方法において、上記の有効成分を殺菌対象系に同時に添加する場合には、前述のように単一の製剤として用いるのが簡便であるが、製剤の長期貯蔵安定性の点でそれぞれの有効成分を分離しておくのが好ましい場合や、殺菌対象系に別々に添加する場合には、個々の製剤の形態で用いられる。この発明の工業用殺菌剤は、有効成分が合計濃度として10~1000mg/リットル、好ましくは10~500mg/リットルとなるように、殺菌対象系に、同時に又は別々に添加される。

【0030】この発明の方法において、殺菌対象系とは、金属加工油剤(切削油剤、圧延油剤等)、繊維油剤、紙用塗工液(コーティングカラー)、炭酸カルシウムスラリー、合成樹脂エマルジョン(SBRラテックス

7

等)、ペイント(油性塗料等)、接着剤、ラテックスコンパウンド、セメント分散剤、糊剤等の工業製品、及び重油スラッジ、製紙工程のプロセス水や工業用冷却水等の各種水系を意味する。

【0031】この発明の工業用殺菌剤は、上記の工業製品のうちでも水含有し、かつアルカリ性(特にpHが9以上)の工業製品に適用されるのが好ましい。好ましい殺菌対象系としては、例えばアルカリ性のpHを示す金属加工油剤(切削油剤、圧延油剤等)、繊維油剤、紙用塗工液(コーティングカラー)、炭酸カルシウムスラリー、ラテックスコンパウンド等が挙げられる。

【0032】

【実施例】この発明を以下の製剤例及び試験例により例示するが、これらはこの発明の範囲を限定するものではない。以下の製剤例はこの発明の3種の有効成分からな*

8

*る製剤であり、比較製剤例は、この発明の1又は2種の有効成分からなる製剤である。製剤は、各種親水性有機溶媒に各有効成分を混合し、攪拌溶解することにより調製し、供試薬剤とした。

【0033】なお、製剤の各有効成分の化合物名と略号を以下に示す。

BIT: 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

NAPT: 2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム

HTHT: ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン

HMAE: 2-ヒドロキシメチルアミノエタノール

HTET: ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリエチル-s-トリアジン

【0034】

製剤例1

BIT	2重量部
NAPT	8重量部
HTHT	10重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	50重量部
水	30重量部

製剤例2

BIT	2重量部
NAPT	8重量部
HMAE	10重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	50重量部
水	30重量部

製剤例3

BIT	2重量部
NAPT	8重量部
HTET	10重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	50重量部
水	30重量部

製剤例4

BIT	1重量部
NAPT	1重量部
HTHT	50重量部
エチレンジアミン	1重量部
水	47重量部

【0035】

40

製剤例5

BIT	15重量部
NAPT	3重量部
HTHT	40重量部
エチレンジアミン	15重量部
水	27重量部

製剤例6

BIT	1重量部
NAPT	4重量部
HMAE	50重量部

9

エチレンジアミン 1重量部
水 44重量部

製剤例7

BIT 4重量部
NAPT 1重量部
HMAE 50重量部
エチレンジアミン 4重量部
水 41重量部

【0036】

比較製剤例1

BIT 2重量部
NAPT 18重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル 50重量部
水 30重量部

比較製剤例2

BIT 2重量部
HTHT 18重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル 50重量部
水 30重量部

比較製剤例3

NAPT 10重量部
HMAE 10重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル 50重量部
水 30重量部

【0037】

比較製剤例4

HTHT 20重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル 50重量部
水 30重量部

比較製剤例5

HMAE 20重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル 50重量部
水 30重量部

比較製剤例6

BIT 2重量部
ジエチレングリコールモノメチルエーテル 68重量部
水 30重量部

【0038】試験例1〔コーティングカラーを用いた殺菌効力確認試験〕
カオリン80重量部（以下、部と略す）、炭酸カルシウム20部、20%酸化デンプン糊液10部、SBRラテックス5部、ポリアクリル酸ソーダ0.2部及び水70部からなる混液を調製し、NaOHでpHを9.5に調整して供試試料のコーティングカラーを得た。得られたコーティングカラーに某製紙工場から入手したコーティ*

*ングカラー腐敗液（生菌数： 5.9×10^7 個/ml）を1%添加し、更に前記の各製剤例及び比較製剤例の供試薬剤をそれぞれについて500mg/リットル及び1000mg/リットル添加して、経時的に生菌数を測定した。ブランクとして薬剤無添加の場合についても測定した。その結果を表1に示す。

【0039】

【表1】

11

12

供試薬剤	添加濃度量 (mg/ℓ)	生菌数(個/ml) 経過日数			
		3時間	1日	7日	14日
製剤例1	500	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
	1000	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
製剤例2	500	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
	1000	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
製剤例3	500	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
	1000	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
製剤例6	500	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
	1000	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
製剤例7	500	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
	1000	<10 ³	<10 ³	<10 ³	<10 ³
比較例1	500	1.9 × 10 ⁴	5.2 × 10 ⁵	1.6 × 10 ⁶	2.5 × 10 ⁶
	1000	5.0 × 10 ³	9.0 × 10 ³	2.3 × 10 ⁴	1.7 × 10 ⁵
比較例2	500	2.1 × 10 ⁵	7.5 × 10 ⁴	6.1 × 10 ³	1.3 × 10 ³
	1000	8.4 × 10 ⁴	8.0 × 10 ³	2.9 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁵
比較例3	500	6.6 × 10 ⁴	5.4 × 10 ⁴	7.3 × 10 ⁵	1.5 × 10 ⁶
	1000	1.1 × 10 ⁴	8.0 × 10 ³	8.1 × 10 ⁴	9.1 × 10 ⁵
比較例4	500	3.0 × 10 ⁵	8.9 × 10 ⁴	5.6 × 10 ⁵	1.2 × 10 ⁶
	1000	8.5 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁴	4.6 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁵
比較例5	500	2.9 × 10 ⁵	9.1 × 10 ⁴	5.3 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁶
	1000	8.0 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁴	4.0 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁶
無添加	0	7.3 × 10 ⁵	1.3 × 10 ⁶	2.9 × 10 ⁶	8.2 × 10 ⁶

【0040】試験例2〔SBRラテックスを用いた有効成分分解抑制試験〕

某製紙工場より入手したSBRラテックス(pH:9.0)に、製剤例1、比較製剤例1、2、6の供試薬剤を1000mg/リットル添加し、30℃で静置し、経時的にBITの残留濃度を測定した(残留率を算出した)。その結果を図1に示す。図1より、製剤例1の供試薬剤を添加した場合は、30日経過後も製剤中のBITがほぼ100%残留していることがわかる。

【0041】試験例3〔Pseudomonas sp. に対する殺菌*50

*効力確認試験〕

某製紙工場のコーティングカラーより分離したPseudomonas sp. を用いて最小発育阻止濃度を求めた。予め前培養した菌液を一定量液体ブイヨン培地に添加した。次いで、BIT+NAPT〔(a)1:1、(b)4:1、(c)1:4〕にHTHTを種々の割合で加えた薬剤を上記の培地に添加した。これを37℃で24時間振とう培養した後、660nmでの吸光度の増加が認められない濃度を最小発育阻止濃度とした。その結果を図2に示す。この図より、BIT+NAPTとHTHTとの併用

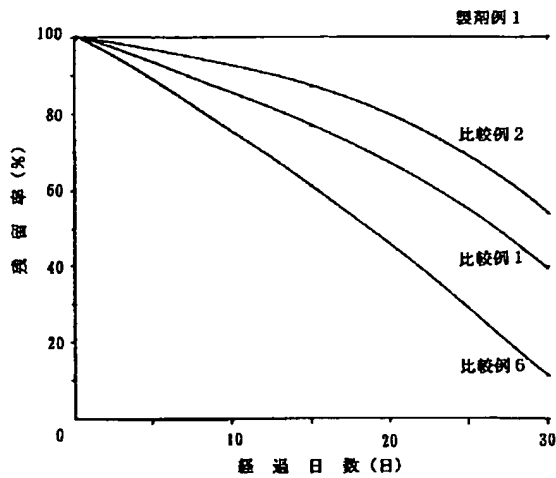
13

において相乗効果のあることがわかる。

【0042】

【発明の効果】この発明の工業用殺菌剤は、有効成分として、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-ヒリジンチオール-1-オキシドナトリウム及び特定のN-置換-N-ヒドロキシメチルアミン及びその重縮合物を相乗効果を奏する割合で含有することを特徴とする。従って、それぞれ単独の場合、あるいは3種の有効成分のうちの2成分を組み合わせた場合に比べて、この発明の工業用殺菌剤は、低添加量で種々の細菌に対して殺菌効果を奏することができる。また、この発明の工業用殺菌剤は、製剤中の有効成分の分解が抑制されるの

【図1】



14

で、その殺菌効果を長期間にわたって持続させることができる。更に、pHがアルカリ性の殺菌対象系においてもその効果を顕著に発揮させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の工業用殺菌剤の有効成分の一つであるBITの、殺菌対象系における経時的な残留率を示すグラフである。

【図2】この発明の工業用殺菌剤のBIT+NAPT〔(a) 1:1、(b) 4:1、(c) 1:4〕とHTHTとの併用による最小発育阻止濃度を示すグラフである。

【図2】

